

纳米 TiO₂ 光催化剂的改性研究

刘转年^{1,2}, 蔡倩倩², 韩晓刚², 赵西成¹

(1 西安建筑科技大学材料与工程博士后流动站, 西安 710055;

2 西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054)

摘要 纳米 TiO₂ 具有稳定性好、光催化效率高和不产生二次污染等特点, 有着广阔的应用前景, 但其光响应范围窄、光量子效率较低、光生电子和空穴易发生复合等缺点, 限制了纳米 TiO₂ 光催化材料的实际应用和发展。改性后的纳米 TiO₂ 具有较高的催化活性和光量子产率。在对纳米 TiO₂ 光催化剂的催化机理介绍的基础上综述了纳米 TiO₂ 的贵金属沉积、金属、非金属掺杂、半导体复合等改性利用, 并针对当前光催化剂的研究进展, 展望了今后的研究方向。

关键词 纳米 TiO₂ 光催化剂 改性

Study on Modification of Nano-TiO₂ Photocatalyst

LIU Zhuannian^{1,2}, CAI Qianqian², HAN Xiaogang², ZHAO Xicheng¹

(1 Post-doctoral Research Station of Material science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055; 2 College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract Nano-TiO₂ is applied in many aspects because of its good stability, high photocatalytic efficiency and free-from secondary pollution etc. The practical application and development of the Nano-TiO₂ photocatalytic materials are limited because of the narrow scope of the light response and the low photo-quantum efficiency. It is characterized by higher photocatalytic activity after modifying. The photocatalytic mechanism of nano-TiO₂, the modification of its photocatalyst and the improving of the efficiency in degradation such as metal and non-metal doping, semiconductor's compound are summarized in this paper. The development of modification of TiO₂ photocatalyst is also prospected.

Key words nano-TiO₂, photocatalyst, modification

0 前言

自 1972 年纳米 TiO₂ 的光催化性能被发现以来, 其就成为人们关注的热点之一^[1]。纳米 TiO₂ 以稳定性好、光催化效率高、无二次污染的特点, 成为一种新型的、发展迅速的高效光谱催化剂, 应用前景非常广阔。但是由于 TiO₂ 光催化剂的禁带宽度为 3.2 eV, 只能利用波长小于 387.5nm 的太阳光, 这些太阳光能仅占太阳光强的 3%~5%^[2]。其光响应范围窄、光生电子和空穴易发生复合、光量子效率低, 这些都限制了纳米 TiO₂ 光催化材料的实际应用和发展^[3]。研究发

现, 通过对纳米 TiO₂ 进行改性, 可以拓展其可见光的响应范围, 抑制 TiO₂ 光生电子-空穴对的复合, 提高 TiO₂ 的光催化活性, 这对纳米 TiO₂ 的工业化应用有着重要意义。本文在介绍纳米 TiO₂ 光催化机理的基础上, 综述了纳米 TiO₂ 改性的研究进展情况。

1 纳米 TiO₂ 光催化机理

锐钛型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 当它吸收了波长小于或等于 387.5 nm 的光子后, 价带电子被激发到导带形成空穴-电子对, 同时在价带上产生带负电的高活性电子, 带正

*中国博士后科学基金项目(20070411124); 陕西省工业攻关项目(2006k07-G19); 陕西省教育厅产业化培育项目(06JC11)
刘转年: 男, 1968 年生, 副教授, 博士后, 研究方向为环境污染治理材料、固体废弃物资源化利用和废水处理技术 Tel: 029-85583188 E-mail: zhuannianliu@163.com

电的空穴由于半导体能带的不连续性,电子和空穴的寿命较长。在电场的作用下,电子与空穴发生分离,迁移到粒子表面的不同位置。它们能够在电场的作用下或以扩散的方式运动,与吸附在半导体催化剂粒子表面上的物质发生氧化或还原反应,或者被表面晶格捕获,也可能直接复合^[4]。

热力学理论表明,分布在表面空穴的 h^+ 可以将吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成 $-OH$ 自由基。 $-OH$ 自由基的氧化能力是水体存在氧化剂中最强的,能氧化大部分的有机污染物及部分无机污染物,将其最终降解为二氧化碳和水等无害物质,而且 $-OH$ 自由基对反应物几乎无选择性,因此在光催化氧化中起着决定性的作用。 TiO_2 表面高活性的电子 e^- 具有很强的还原能力,使空气的 O_2 还原。其反应过程见图 1。

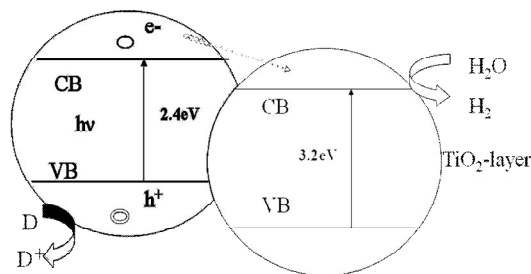


图 1 纳米 TiO_2 光催化机理

Fig.1 The mechanism of nano- TiO_2 photocatalyst

2 纳米 TiO_2 的改性

2.1 TiO_2 的表面光敏化

扩大 TiO_2 的激发波长范围,提高长波辐射光子利用率,是增大 TiO_2 光量子效率的主要研究内容之一。光敏化是扩大 TiO_2 激发波长范围的主要途径。它主要利用 TiO_2 对光活性物质的强吸附作用,通过添加适当光活性敏化剂,使其吸附于 TiO_2 表面。有效的光敏化要求在保证光活性分子吸附的前提下,光活性物质的激发态的电位应与 TiO_2 的导电带电位相匹配。由于激发态染料分子寿命较短,所以敏化剂与半导体表面紧密结合才能实现电子有效转移。为增强电子转移效果,人们研发了许多方法,如敏化剂在 TiO_2 表面的固定化及光敏剂-改性聚合物对 TiO_2 的修饰。

已见报道的敏化剂包括贵金属化的复合化合物如 Ru 及 Pd 、 Pt 、 Rh 、 Au 的氯化物以及各种有机染料包括叶绿酸、曙红、酞菁、紫菜碱、玫瑰红等^[5,6]。Sun Aihua 等^[7]进行了磺化金属酞菁在半导体 TiO_2 的存在下被紫外光或可见光照射降解的研究。结果发现当 TiO_2 被金属酞菁修饰而成的复合催化剂直接暴露在太阳光下,将会导致复合催化剂逐渐褪色,从而影响催化剂的色度和光催化反应活性。因此可以

通过选择金属酞菁类感光剂来改善电子在半导体表面的转移以及提高复合催化剂的光稳定性。

2.2 TiO_2 的金属离子掺杂

在纳米 TiO_2 中掺杂大粒径金属离子可引发纳米晶出现晶格畸变,在纳米晶格内部及表面形成缺陷或氧空位作为电子捕获陷阱,从而分离电子-空穴,达到提高光量子效率的目的。

有激光闪光光解试验表明, Fe^{3+} 掺杂的激发载流子寿命由原来的 $200\mu s$ 延长到 $50ms$, 另外,某些金属离子的掺入还可以扩展 TiO_2 光吸收波长的范围^[8,9]。如 Choi 等^[10]研究了 21 种过渡金属离子掺杂剂对 TiO_2 的光催化活性的影响,结果表明, Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Re^{3+} 、 Ru^{3+} 、 V^{4+} 、 Rh^{3+} 等能提高 TiO_2 光催化活性,以 Fe^{3+} 效果最佳。另外,掺杂不同过渡金属离子降解同一废水的活性不同,如 Shiva Kumar 和 Auen P.Davis 在研究硝基苯的氧化反应时,加入 Cu^{2+} 后反应速度提高了 80%,比掺杂 Fe^{3+} 的活性高^[11]。Grzybowska B 等^[12]系统地研究了 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 W^{6+} 掺杂锐钛矿型 TiO_2 物理化学性能和光催化活性。Di Paola A^[13]则研究了过渡金属离子(Co 、 Cr 、 Cu 、 Fe 、 Mo 、 V 和 W)对多晶 TiO_2 光催化性能的影响,通过降解安息香酸和硝基酚表明, Co 掺杂 TiO_2 粉末比纯 TiO_2 具有更高的活性, W/TiO_2 降解安息香酸和硝基酚的效果最好。

除了上述掺杂过渡金属离子外,掺杂稀土金属离子也可以提高 TiO_2 的光催化性能。王晓林^[14]系统地研究了 13 种金属离子掺杂 TiO_2 粉末的掺杂机理,提出了掺杂离子与 TiO_2 之间的相互作用模型,从化学性质(掺杂离子的种类、掺杂浓度、离子半径、离子价态、离子电荷、离子稳定氧化态的电子亲和势以及氧化物的生成焓)以及物相分析、光谱分析、缺陷分析等方面研究了掺杂离子及离子掺杂浓度对 TiO_2 半导体光催化材料降解甲基橙脱色的影响。 V^{5+} 、 La^{3+} 、 W^{6+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 等离子的掺杂明显的提高了 TiO_2 的光催化活性,而 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 的掺杂对 TiO_2 光催化活性的影响不大, Mn^{2+} 则在一定程度上降低了 TiO_2 光催化降解甲基橙的脱色率。

2.3 TiO_2 的非金属掺杂

相对于金属离子掺杂的研究,非金属离子掺杂的研究起步较晚,主要集中在周期表中氧附近的元素,如 B 、 C 、 N 、 F 等。非金属元素的掺杂一般是在 TiO_2 中引入晶格氧空位,或部分氧空位被非金属元素取代,形成 $TiO_{2-x}A_x$ (A 代表非金属元素)晶体,使 TiO_2 的禁带窄化,从而拓宽辐射光的响应范围^[15]。

TiO₂ 的非金属掺杂一般包括 N 掺杂、C 掺杂、F 掺杂、Cl 掺杂、Br 掺杂和 S 掺杂等。Li 等^[16]还通过溅射法制备了 F 掺杂的 TiO₂ 粉末, 由于 F 的掺杂在 TiO₂ 表面产生了氧空位, 在可见光下降解乙醛, 其活性明显高于商业粉 P-25。Yu 等^[17]在 NH₄F-H₂O 的溶液中水解异丙醇钛制备掺杂 F 的锐钛型纳米 TiO₂。实验结果表明, F 的掺入增强了 TiO₂ 在可见光区的吸收, 且随着 F 含量的增加, 不仅可阻止板钛矿相的形成, 而且还可阻止锐钛矿向金红石相的转变。当 F/Ti=0.5%~3% (原子分数) 时, 经 500℃ 处理的 F/TiO₂ 样品在紫外光下降解丙酮的活能高于 P-25。唐玉朝等^[18]用钛酸四丁酯水解沉淀法制备出 N 掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂, 催化剂对 550nm 以下的可见光具有非常显著的吸收, 以苯酚为模拟污染物的光催化降解实验结果表明, N 掺杂纳米 TiO₂ 光催化剂具有显著的可见光活性。

2.4 TiO₂ 的贵金属沉积

贵金属修饰 TiO₂ 是通过改变体系中的电子分布, 影响 TiO₂ 的表面性质, 进而改善其光催化活性。贵金属在半导体表面上的沉积是形成纳米级的原子簇, 它通过改变体系中电子的分布实现对半导体的修饰。这是由于贵金属和 TiO₂ 具有不同的费米能级, 使用费米能级比 TiO₂ 低的金属掺杂, 当两者接触时, 电子就会不断的从 TiO₂ 转移到金属, 直至二者能级相同。在两者之间形成的空间电荷层中, 金属表面获得过量的负电荷, TiO₂ 表面上负电荷完全消失, 从而大大提高光生电子运输到吸附氧的速率。另外, 半导体的能带就将弯向表面生成损耗层, 在金属-TiO₂ 界面上形成能俘获电子的 Schottky 能垒^[19]。

已经报道研究过的贵金属主要包括Ⅷ族的 Pt、Ag、Ir、Au、Ru、Pd、Rh 等贵金属, 其中有关 Pt 的报道最多^[20], Pd、Ag、Pt 的改性效果最好, 但成本较高; Ag 改性相对毒性较小, 成本较低^[21]。Facchin G 等采用溶胶-凝胶法在 TiO₂ 担载体 Pt, 发现负载型 Pt/TiO₂ 光催化剂比纯 TiO₂ 有更好的光催化活性。Masakazu Anpo 指出, Pt/TiO₂ 光催化活性更好的原因是它有效地促进了电子和空穴分离^[22]。侯亚奇等^[23]采用 Ti 和 Ag 金属靶制备了 Ag/TiO₂ 复合薄膜并研究了其光催化降解性能。结果表明, Ag/TiO₂ 复合薄膜在可见光区段透射率比纯 TiO₂ 薄膜有明显下降。同时, 当 Ag 膜厚度较小时 (约 5 nm), Ag/TiO₂ 复合薄膜的光催化效率比纯 TiO₂ 薄膜提高了 2 倍。

2.5 TiO₂ 的半导体复合

TiO₂ 的半导体复合本质上是另一种颗粒对 TiO₂ 的修饰。通过半导体的相互复合提高系统的电荷分离效果, 扩展

TiO₂ 光谱响应范围, 从而增加光反应产物和光催化效率。

最典型的 TiO₂ 半导体复合是 CdS-TiO₂ 体系。CdS 的带宽是 2.05 eV, TiO₂ 是 3.2eV, 不能激发 TiO₂ 的光对激发 CdS 可能就绰绰有余。这样 CdS 价带中的空穴在向 TiO₂ 转移过程中, 就会保持在 CdS 内部。空穴和电子能自由地进行各自的氧化或还原反应。在用 CdS-TiO₂ 还原甲基俘精酸酐时, 量子效率接近于 1。在经历 355nm 激光辐射几纳秒后, CdS-TiO₂ 的吸收带扩展到 550~750nm, 而纯 TiO₂ 是不可能在该区域有响应的^[24]。但该类半导体复合催化剂在实际应用中, CdS 在水溶液中不稳定, 容易被腐蚀而产生游离的 Cd²⁺, 导致光催化剂中毒失活^[25]。Beata Z 等^[26]成功制备了粒度在 8~10nm 之间的 SnO₂-TiO₂ 胶体, 这种 SnO₂-TiO₂ 胶体可以氧化 I⁻ 和 SCN⁻。尚华美等^[27]通过旋转涂膜工艺在玻璃表面制备了 Cd 复合 TiO₂ 薄膜, 通过对甲基橙光催化降解实验, 发现了 CdS 复合量为 45% 时, 光催化降解效率明显高于单纯使用 TiO₂ 薄膜。Ho 等^[28]利用超声驱动法合成了 CdSe 敏化的 TiO₂, 并考察了其在可见光条件下的光催化行为。结果表明在可见光的激发下, CdSe/TiO₂ 降解 4-氯酚的光催化活性比单纯的 TiO₂ 和 CdSe 更高一些, 作为感光剂的 CdSe 不仅拓展了 TiO₂ 的可见光响应范围, 而且减少了电子-空穴的再复合。

2.6 超强酸化

增强催化剂表面酸性是提高光催化效率的一条新途径。超强酸酸化 TiO₂ 有两方面作用^[29]: ①使 TiO₂ 结构明显改善, 表现为抑制了锐钛矿相向金红石的转变、晶粒尺寸变小, 比表面积增大、表面氧空位增加。晶粒尺寸变小使光生空穴和电子的氧化-还原能级增大, 表面缺陷位增加导致催化剂对 O₂ 的吸附能力增强, 有效地降低了光生电子和空穴的复合几率, 提高了量子效率; ②TiO₂ 表面由于受 SO₄²⁻ (超强酸) 诱导, 相邻的 L 酸中心和 B 酸中心由于集团协同作用形成了新的超强酸中心, 这种协同作用显著增强了催化剂表面酸性, 增大表面 O₂ 吸附量, 促进光生电子和空穴的分离及界面电荷的转移, 延长电子-空穴对的寿命, 这是 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂具有优异的光催化氧化活性、高的稳定性及抗湿性的重要原因。

2.7 表面螯合及衍生作用

表面衍生作用及金属氧化物在 TiO₂ 表面的螯合可进一步改善界面电子传递效果, 进而影响 TiO₂ 光催化活性。如螯合在 TiO₂ 表面的钴四黄酞花菁可有效延长光生电子-空穴的复合时间。含硫化合物、OH⁻、EDTA 等螯合剂能造成光催化剂 TiO₂ 导带向更负方向移动^[30]。有研究表明, 在非水

溶液中氧化 2-甲基苯乙烯时, 正辛基衍生 TiO₂ 光催化效率较原料 TiO₂ 催化活性大幅度提高, 其主要原因是衍生增加了 2-甲基苯乙烯在 TiO₂ 上的吸附。

3 纳米TiO₂光催化剂改性展望

综上所述, 未来对纳米 TiO₂ 光催化剂的改性研究为:

(1) 选择合理的掺杂离子或原子, 制备出在紫外光下和太阳光下同样具有高活性的纳米 TiO₂ 光催化剂, 探讨其与金属掺杂不同的光催化机理; (2) 通过深入进行纳米 TiO₂ 改性的研究实验, 并且结合实际情况, 加快改性纳米 TiO₂ 的工业化生产, 实现其最大效益; (3) 通过改性纳米 TiO₂, 达到既充分利用太阳能又提高纳米 TiO₂ 的光催化活性的目的, 进一步探讨其降解有色冶金行业污水的可行性, 与相关企业联合, 探讨回收贵金属的可行性研究。

参考文献

- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Photochem Photobiol C: Photochem Rev*, 2000, 1(1):1
- Hiroaki T, Akihiko H. A patterns d-TiO₂/SnO₂ bilayer type photocatalyst[J]. *Phys Chem*, 2000, 104(19):4585
- 鲁厚芳, 阎康平, 涂铭旌, 等. 纳米 TiO₂ 光催化技术及其在环境污染治理中的应用[J]. *现代化工*, 2004, 24(1):16
- 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006
- Rominder P S, Serrano B. Removal and destruction of organic contaminants in water using adsorption, steam regeneration, and photocatalytic oxidation : A pilot-scale study[J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 2004, 49(5): 1246
- Piyawat Supphasrironjaroen, Piyasan Praserttham, et al. Effect of quenching medium on photocatalytic activity of nano-TiO₂ prepared by solvothermal method[J]. *Chem Eng J*, 2008, 138(3):622
- Sun Aihua, Zhang Gencheng, Xu Yiming. Synthesis of bambooshaped TiO₂ nanotubes in nanochannels of porous aluminumoxide membrane[J]. *Mater Lett*, 2005, 59(29-30):4016
- 石建稳. 纳米 TiO₂ 光催化剂掺杂改性与负载的研究[D]. 北京:中国石油大学, 2007
- 郭忠, 张宁, 廖禹东. TiO₂ 光催化剂改性研究进展[J]. *广东化工*, 2007, 34(6):67
- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 9(5): 69
- 曹广秀, 李贯良, 陈淑敏. 纳米 TiO₂ 在水处理中的研究进展[J]. *工业水处理*, 2003, 9(2):21
- Grzybowska B, Sloczynski J, Grabowski R, et al. Effect of doping of TiO₂ support with altermultivalentions on physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation of propane of vanadia-titania catalysts[J]. *Appl Catalysis A*, 2002, 230(1):1
- Di Paola A, Garcia-Lopez E, Ikeda S, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂[J]. *Catal Today*, 2002, 75(1): 87
- 陈建华, 王晓林, 张培新, 等. 纳米二氧化钛粉末离子掺杂研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2005, 30(1):37
- 胡艳. 掺杂二氧化钛光催化剂的制备及光催化性能研究[D]. 北京:中国石油大学, 2007
- Di Li, Hajime Haneda, et al. Fluorine-doped TiO₂ powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde[J]. *J Fluorine Chem*, 2005, 126:69
- Yu J C, Juan Yang, Sen Mei. Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders:influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phase and phase transitions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 7:663
- 唐玉朝, 黄显怀, 俞汉青, 等. N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其可见光活性研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(11):1747
- Einaga H, Ibusuki T. Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO₂ in photooxidation of aromatic compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(1):285
- Sanches E, Lopez T, Gomes R, et al. Synthesis and characterization of sol-gel Pt/TiO₂ catalyst[J]. *J Solid State Chem*, 1996, 122(2):309
- 崔鹏. Ag/TiO₂ 光催化剂的表面性能表征[J]. *合肥工业大学学报*, 2002, 3(25):365
- Masakazu, Anpo, Masato Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. *J Catal*, 2003, 216(2):505
- 侯亚奇, 等. 掺银负载型 TiO₂ 光催化剂降解水中氯苯的动力学研究[J]. *清华大学学报*, 2004, 44(5):589
- 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 纳米 TiO₂ 的制备及其光催化降

- 解甲基蓝的性能[J]. 环境科学进展, 1997, 5(3):6
- 25 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.241
- 26 Beata Z, Joanna G, Ryszard J K, et al. The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide[J]. Appl Cataly, 2007, 45:293
- 27 尚华美, 王承遇, 王继红,等. CdS 复合 TiO₂ 薄膜的制备及其太阳光光催化性能[J]. 大连轻工业学院学报, 2001, 20(3):157
- 28 Ho Wingkei, Jimmy C Yu. Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles [J]. J Molecular Cataly A Chem, 2006, 247(1-2):268
- 29 江宏富. TiO₂ 的芬杂改性及光催化研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2007
- 30 Martra G. Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: Relationships between surface morphology and chemical behaviour[J]. Appl Catal A, 2006, 200(2):275